

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 41 076 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 196 41 076.2
⑳ Anmeldetag: 4. 10. 96
㉑ Offenlegungstag: 16. 4. 98

⑤ Int. Cl.⁶:
D 21 H 21/12
D 21 H 17/04
D 21 H 17/14
C 07 C 69/22
C 07 C 69/82
C 07 C 67/08
C 08 G 63/20
C 08 G 63/668
C 08 G 63/48
B 01 D 19/00
// C 08 G 63/183

DE 196 41 076 A 1

㉒ Anmelder:

BK Giulini Chemie GmbH & Co. oHG, 67065
Ludwigshafen, DE

㉓ Erfinder:

Ulubay, Hasan, Dr., 67125
Dannstadt-Schauernheim, DE; Northflett, Christina,
Dr., Porto Alegre, BR; Weih, Heinz-Willi, 67071
Ludwigshafen, DE; Lunkenheimer, Rudolf, Dr.,
55263 Wackernheim, DE

㉔ Entgegenhaltungen:

DE 1 95 08 938 A1
DE 41 27 719 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉕ Entschäumer für die Papierindustrie

㉖ Die vorliegende Erfindung betrifft neue Entschäumer für die Papierindustrie, bestehend aus einer Ölphase und gegebenenfalls aus einer Wasserphase und weiteren Wirkstoffen, wobei die Ölphase mindestens eine der Komponenten a bis e enthält, die durch neue Verfahren hergestellt werden können:

a.) Veresterung von Mono- und Diglyceriden oder deren Gemischen mit Dicarbonsäuren und/oder deren Methyl- und/oder Ethylestern;

b.) Umesterung von Triglyceriden mit Glycerin zu Mono- und Diglyceriden oder deren Gemischen und Umsetzung mit Dicarbonsäuren bzw. mit deren Methyl- und/oder Ethylestern;

c.) Teilveresterung von mehrwertigen Alkoholen mit bis zu 6 OH-Gruppen im Molekül und/oder deren Oligomeren und/oder deren Polymeren mit Monocarbonsäuren bzw. deren Methylestern und weitere Umsetzung mit Dicarbonsäuren bzw. deren Methyl- und/oder Ethylestern;

d.) eine mindestens 25%ige Veresterung von Di- und/oder Triphosphoryl mit Monocarbonsäuren bzw. deren Methylestern;

e.) Umesterung von Triglyceriden mit mehrwertigen Alkoholen, die bis 6 OH-Gruppen enthalten und/oder deren Oligomeren und weitere Umsetzung mit Dicarbonsäuren bzw. deren Methyl- und/oder Ethylestern.

Die neuen Entschäumer können sowohl als ölige Entschäumer als auch in Form eines Emulsionsentschäumers für obengenannten Zweck bei erhöhten Temperaturen wirksam eingesetzt werden.

DE 196 41 076 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Entschäumer in Form eines reinen Ölentäschämers und in Form eines Emulsionsentschämers, Verfahren zur Herstellung dieser Entschäumertypen bzw. Verfahren zur Herstellung ihrer Bestandteile, sowie die Verwendung der Entschäumer, vor allem in der Papierindustrie zur Schaumbekämpfung und Stoffentlüftung.

Vor allem Emulsionsentschäumer wurden im Stand der Technik in der Papierherstellung häufig beschrieben.

Die Schaumverhütung und die Stoffentlüftung in der Papierherstellung erfordert die Anwesenheit von Entschäumern an unterschiedlichen Stellen z. B. bei der Zellstoffaufbereitung, aber auch auf dem Sieb auf der Papiermaschine.

Aus der DE- 41 27 719 A1 sind Emulsionsentschäumer für die Papierindustrie bekannt, die aus einer Reihe von Komponenten enthaltenden Ölphase bestehen. Diese Komponenten umfassen langkettige Alkohole, Fettsäureester, ferner Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich sind. Diese Mischung wird mit Polyglycerinestern kombiniert. Die Entschäumer enthalten gegebenenfalls auch noch einen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Aus der EP B1 0 662 172 sind ebenfalls Entschäumerformulierungen bekannt, die sich von den oben erwähnten Formulierungen in Bezug auf einen Bestandteil unterscheiden, jedoch sich in ihrer Wirkung ähnlich verhalten.

In der EP A1 0 140 812 werden Öl-in Wasser Emulsionen beschrieben, die als Entschäumer verwendbar sind. Demnach besteht die sog. Ölphase der Emulsion aus einem 12 bis 26 C Atome enthaltendem Alkohol, aus Destillationsrückständen verschiedener Herkunft, aus einem Fettsäureester, (aufgebaut aus C12 bis C22 Carbonsäuren und 1 bis 3 wertigen C1 bis C18 Alkoholen), aus einem Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt oberhalb 200°C, und aus Fettsäuren mit 12 bis 22 C Atomen. Die mittlere Teilchengröße der Emulsion beträgt 0,5 bis 15 µm.

In modernen, geschlossenen Wasserkreisläufen in der Papierherstellung mit den daraus resultierenden steigenden Temperaturen fallen herkömmliche Entschäumer in ihrer Wirksamkeit zunehmend deutlich ab.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Entschäumer für die Papierindustrie zur Verfügung zu stellen, die sowohl als ölige Entschäumer, als auch als Emulsionsentschäumer die Stoffentwässerung auf dem Sieb vor allem oberhalb von 50°C begünstigen und wirksame Mittel für die Stoffentlüftung sind.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise durch Entschäumer gelöst werden, die aus einer Ölphase bestehen, die mindestens eine der Komponenten a bis e neben weiteren Wirkstoffen und gegebenenfalls Wasser enthalten.

Die Komponenten a bis e, die in beiden Ausführungsformen enthalten sind, werden gebildet durch die folgenden chemischen Reaktionen:

1. Komponente a wird durch Umsetzung von Mono- und Diglyceriden oder deren Gemischen mit Dicarbonsäuren bzw. deren Methyl- und/oder Ethylestern gebildet
2. Komponente b wird durch Umesterung von Triglyceriden mit Glycerin zu Mono- und Diglyceriden oder deren Gemischen und Umsetzung mit Dicarbonsäuren bzw. mit deren Methyl- und/oder Ethylestern gebildet
3. Komponente c wird durch Teilveresterung von mehrwertigen Alkoholen mit bis zu 6 OH-Gruppen im Molekül und/oder deren Oligomeren mit Monocarbonsäuren bzw. deren Methylestern und weitere Umsetzung mit Dicarbonsäuren bzw. deren Methyl- und/oder Ethylestern gebildet
4. Komponente d wird durch eine mindestens 25%ige Veresterung von Di- und/oder Tripentaerythrit mit Monocarbonsäuren bzw. deren Methylestern gebildet
5. Komponente e wird durch eine Umesterung von Triglyceriden mit mehrwertigen Alkoholen, die bis zu 6 OH-Gruppen enthalten und/oder deren Oligomeren und weitere Umsetzung mit Dicarbonsäuren bzw. deren Methyl- und/oder Ethylestern gebildet.

Die erfindungsgemäßen Entschäumer sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine der Komponenten a bis e in Mengen von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% und weitere Wirkstoffe in Mengen von 99 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 95 bis 50 Gew.-% enthalten, wobei sich die Gesamtbestandteile jeweils zu 100% addieren.

Die erfindungsgemäßen Emulsionsentschäumer enthalten neben der Ölphase, die in Mengen von 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-% vorhanden ist, noch weitere Wirkstoffe, vor allem Emulgatoren bzw. Emulgatormischungen in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-% und noch Schutzkolloide von 0,02 bis 2,5 Gew.-% und Wasser. Auch hier addieren sich die Gesamtbestandteile zu 100%.

Die weiteren Wirkstoffe, die in beiden Ausführungsformen enthalten sind, umfassen insbesondere Verbindungen z. B. Naphta, Mineralöle, Silikonöle, Fettsäure/Fettalkohol-Alkoxylate, Fettalkohole und Triglyceride.

Die in den Komponenten a bis e eingesetzten Dicarbonsäuren sind solche, die bis zu 44 Kohlenstoffatome, bevorzugt 4 bis 16 C-Atome enthalten. Besonders bevorzugt werden die Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Kork-, Azelain-, Sebacin-, Terephthal-, Phthal-, Isophthal-, und Alkenylbernsteinsäure bzw. ihre Methyl- und/oder Ethylester verwendet. Es können aber auch die Mischungen dieser Säuren bzw. deren Ester eingesetzt werden. Auch die kommerziell erhältlichen Anhydride einiger Carbonsäuren finden hier Verwendung.

Als mehrwertige Alkohole sind die mehrwertigen 2 bis 20 C-Atome, insbesondere 2 bis 6 C-Atome enthaltenden Alkohole zur Herstellung der erfindungsgemäßen Entschäumer geeignet. Insbesondere setzt man Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Sorbit bzw. auch deren Mischungen ein.

Als Alkohol-Oligomere bzw. Polymere werden die Di-, Tri- und Tetraethylenglykole bzw. die Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 1000 g/mol und Di-, Tri- und Tetrapropylenglykole bzw. die Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 4000 g/mol, Blockpolymere und statistische Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Molekulargewicht von 5000 g/mol, Glycerin-propoxylat mit einem Molekulargewicht bis 6000 g/mol, Polyglycerine, bis einschließlich Decaglycerin, Dipentaerythrit und Tripentaerythrit bzw. deren Mischungen verwendet.

Als Monocarbonsäuren bzw. als deren Methylester werden die linearen und/oder verzweigten, gesättigten und/oder

ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Gemische verwendet, die bis zu 34 Kohlenstoffatome, bevorzugt jedoch 8 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten, insbesondere Carbonsäuren bzw. Carbonsäuregemische natürlichen Ursprungs.

Als Mono- und Diglyceride und Glyceridgemische werden solche eingesetzt, die auf den oben erwähnten Monocarbonsäuren bzw. Gemischen basieren. Auch hier werden Glyceride natürlichen Ursprungs bevorzugt.

Die in den Entschäumern befindlichen Komponenten a, c und d sind durch ein allgemein anwendbares Verfahren erhältlich, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reaktanten bei Temperaturen von 150 bis 280°C, bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt und die Abspaltungsprodukte Wasser, Methanol oder Ethanol abdestilliert werden, bis eine Säurezahl von < 10 mg KOH/g erreicht ist bzw. mindestens 90% der Abspaltungsprodukte als Destillat vorliegen.

Die Komponenten b und e sind durch ein zweistufiges Syntheseverfahren erhältlich, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zunächst Triglyceride mit mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart eines Umesterungskatalysators bei Temperaturen von 150 bis 250°C umgeestert und die erhaltenen Reaktionsprodukte anschließend mit Dicarbonsäuren bzw. deren Methyl oder Ethylestern bevorzugt unter Verwendung eines Katalysators bei Temperaturen von 150 bis 280°C umgesetzt und die Abspaltungsprodukte Wasser, Methanol oder Ethanol abdestilliert werden, bis eine Säurezahl von < 10 mg KOH/g erreicht ist bzw. mindestens 90% der Abspaltungsprodukte als Destillat vorliegen. Es ist auch möglich, diese zweistufige Synthese ohne Katalysatoren durchzuführen.

Wie bereits oben beschrieben, umfassen die erfindungsgemäßen Entschäumer zwei Typen. Zum einen den Ölent- schäumer, der lediglich mindestens eine der Komponenten a bis e und einen weiteren Wirkstoff enthält. Die Herstellung dieses Entschäumertyps erfolgt durch Vermischen der beiden Bestandteile.

Die Herstellung der Emulsionsentschäumer jedoch erfolgt durch gründliches Dispergieren der einzelnen Bestandteile, der Ölphase, des Wassers und der Hilfsstoffe, wobei es im wesentlichen natürlich darauf ankommt, daß die Viskosität und die mittlere Teilchengröße der gebrauchsfertigen Emulsionsentschäumer in der gewünschten Größenordnung eingestellt wird. Die Viskosität beträgt bevorzugt 250 bis 2000 mPas und die Teilchengröße 500 bis 3000 nm.

Die erfindungsgemäßen Entschäumertypen finden breite Anwendung, in der Papierherstellung insbesondere zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffwäsche, der Mahlung von Papier, der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung, sowie zur Stoffentlüftung und Stoffentwässerung. Die Anwendung der erfindungsgemäßen Entschäumer in der Textilindustrie ist ebenfalls möglich.

Verfahren zur Herstellung der Komponenten b und e

Beispiel 1

Im 1000 ml Dreihalskolben mit KPG Rührer, Destillationsbrücke mit Kopftthermometer und Zweihalsaufsatz mit Stickstoffzuleitung und Innenthermometer wurden 260,96 g raffiniertes Kokosöl (Verseifungszahl 258, Jodzahl 9) und 46,05 g Glycerin in Gegenwart von 0,260 g Katalysator der Marke "Tegokat 160", das ein Sn(II)-Katalysator ist, bei 235–241°C unter Stickstoff umgeestert, die klare Mono/Diglyceridschmelze wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Zusatz von 99,68 g Terephthalsäure wurde bei steigender Temperatur bis maximal 241°C unter schwachem Stickstoffstrom zum Endprodukt umgesetzt. Es resultierte ein Produkt mit einem theoretischen Veresterungsgrad von 88,9% Viskosität: 2860 mPas, gemessen nach Brookfield; Spindel 4, 60 min⁻¹, 50°C
Säurezahl: 1,63
Hydroxylzahl: 40,1
Jodzahl: 5,91

Beispiel 2

In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 wurden 289,52 g raffiniertes Kokosöl (Verseifungszahl 250, Jodzahl 10) und 46,08 g Glycerin in Gegenwart von 0,130 g Katalysator der Marke "Tegokat 160" bei 229–233°C unter Stickstoff zum klaren Mono-/Diglyceridgemisch umgeestert.

Nach Abkühlen auf 203°C und Zusatz von 112,14 g Terephthalsäure wurde anschließend bei 236–242°C unter schwachem Stickstoffstrom zum Endprodukt mit einem theoretischen Veresterungsgrad von 94,6% umgesetzt.

Viskosität: 5590 mPas, gemessen nach Brookfield, Spindel 4, 60 min⁻¹, 50°C
Säurezahl: 1,7
Hydroxylzahl: 11,65
Jodzahl: 6,34

Beispiel 3

In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 wurden 170 g raffiniertes Palmöl (Verseifungszahl 198, Jodzahl 51) und 203,2 g Triglycerid der hydrierten C20 bis C22 Fettsäuren, (Säurezahl 6,17, Jodzahl 2,6) und 46,05 g Glycerin in Gegenwart von 0,260 g des Katalysators "Tegokat 160" bei 231 bis 234°C unter Stickstoff umgesetzt und die klare Mono-/Diglyceridschmelze auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nach Zusatz von 99,68 g Terephthalsäure wurde anschließend bei steigender Temperatur bis maximal 237°C unter schwachem Stickstoffstrom zum Endprodukt mit einem theoretischen Veresterungsgrad von ca. 89% umgesetzt.

Viskosität: 1460 mPas, gemessen nach Brookfield, Spindel 4, 60 min⁻¹, 50°C
Säurezahl: 0,63
Hydroxylzahl: 21,99
Jodzahl: 20,36

Beispiel 4

- 5 In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 wurden 120,76 g 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, 240,38 g Laurinsäure (99% C12) und 87,68 g Adipinsäure in Gegenwart von 0,240 g des Katalysators "Tegokat 160[®]" bei steigender Temperatur bis maximal 244°C unter schwachem Stickstoffstrom zum Endprodukt mit einem theoretischen Veresterungsgrad von 88,9% umgesetzt.
 Viskosität: 309 mPas, gemessen nach Brookfield, Spindel 3, 60 min⁻¹, 50°C
 10 Säurezahl: 5,96
 Hydroxylzahl: 29,38
 Jodzahl: 0

Beispiel 5

- 15 Im 1000 ml Dreihalskolben mit KPG Rührer, Innenthermometer, Wasserabscheider und Rückflußkühler wurden 142,23 g Stearinsäure (Säurezahl 206), 141,24 g Ölsäure (Säurezahl 198, Jodzahl 93,67) und 93,10 g Tripentaerythrit (98,4%ig, OH-Zahl 1093,1) mit 0,280 g des Katalysators "Tegokat 160[®]" unter Azeotropdestillation mit 36 g o-Xylol im Ansatz bei einer Innentemperatur von 204–208°C zum Tripentaerythritester umgesetzt. Der freie Ester mit einem theoretischen Veresterungsgrad von 56,3% wurde nach Abdestillieren des Wasserschleppers über eine Destillationsbrücke erhalten.
 Viskosität: 406 mPas, gemessen nach Brookfield, Spindel 3, 60 min⁻¹, 50°C
 Säurezahl: 2,62
 Hydroxylzahl: 86,71
 25 Jodzahl: 33,23

Methoden und Analytik zu den Komponenten a bis e und zu den anwendungstechnischen Prüfungen

- Die Bestimmung der Säurezahl erfolgt nach der Methode DGF Einheitsmethoden, Abteilung C-Fette C-V2 (81).
 30 Die Hydroxylzahl wird ebenfalls nach der DGF -Einheitsmethode, Abteilung C-Fette, C-V17a (53) bestimmt.
 Die Jodzahl wird gemessen nach DAB 10 Grundlieferung, 1991.
 Zur Bestimmung der Viskosität der Endprodukte wird ein Gerät der Marke "Brookfield Viscometer DV-II" verwendet und die Bestimmungen erfolgen stets bei 20°C, falls nicht anders angegeben.
 Die Teilchengröße der Endprodukte wird mit dem Gerät Brookhaven Bi-90 Particle Sizer bestimmt.
 35 Die erfindungsgemäßen Entschäumer weisen gegenüber Entschäumern des Standes der Technik viele Vorteile auf, die jetzt anhand der anwendungstechnischen Beispielen erläutert werden.

Anwendungstechnische Beispiele zur Wirkung der erfindungsgemäßen Entschäumer

- 40 Bestimmung der Stoffentlüftung

- In einem 1 Liter Meßzylinder werden je 500 ml einer 2%igen Papierstoffsuspension umgepumpt. Durch den Eintrag von Luft steigt das Stoffvolumen und wird in ml angegeben. Die Stoffsuspension wird auf 600 ml aufgeschäumt. Es werden 10 µl Entschäumer zugegeben und eine Minute umgepumpt. Das entstandene Stoffvolumen wird abgelesen.
 45 Vorgang wird fünf Minuten wiederholt. Je größer die Volumenabnahme ist, um so wirksamer ist der Entschäumer.

Bestimmung der Entwässerungslinie

- Auf einer Foudrinier-Versuchspapiermaschine wird die Entwässerungslinie bei 50°C ohne Zugabe von Entschäumer als Nullwert genommen. Der Rückgang der Entwässerungslinie nach Zugabe von Entschäumer wird in% vom Nullwert angegeben. Je stärker der Rückgang der Entwässerungslinie, um so besser ist die Entschäumerwirkung.

Beispiel 1

- 55 Emulsionsentschäumer 1, bei dem die Ölphase besteht aus:
 25 Teilen Fettalkoholgemisch von C12- bis C26-Alkoholen
 3 Teilen Entschäumerkomponente b gemäß Beispiel 1
 Die Wasserphase besteht aus:
 70,75 Teilen Wasser,
 60 1 Teil Emulgatorgemisch und
 0,25 Teilen Polysaccharid

Vergleichsbeispiel 1 und 2

- 65 Ölphase:
 28 Teile Fettalkoholgemisch von C12 bis C26 Alkoholen
 Die Wasserphase besteht aus:
 70,75 Teilen Wasser.

1 Teil Emulgatorgemisch und
0,25 Teilen Polysaccharid

Die Komponenten der Ölphase werden zunächst bis auf Temperaturen von 110°C erhitzt und dann in die 80°C warme wäßrige Phase unter Dispergieren zugefügt. Die so erhältliche Öl-in-Wasser Emulsion hat bei einer Temperatur von 20°C unmittelbar nach dem Dispergieren eine Viskosität von 380 mPas und eine Teilchengröße von 1100 nm. Das Vergleichs-
beispiel 1 und 2 wird nach dem gleichen Verfahren hergestellt. Man erhält eine Emulsion, die direkt nach der Herstellung
eine Viskosität von 340 mPas bei 20°C und eine Teilchengröße von 1900 nm hat. Die Wirksamkeit wird wie oben be-
schrieben an einer Papierstoffsuspension getestet. Für die Abnahme des Stoffvolumens bei 30 und 50°C, sowie den
Rückgang der Wasserlinie erhält man folgende Ergebnisse:

Entschäumer	Tempe- ratur	Zeit (min)	Volumen (ml)				
		0.5	1	2	3	4	5
Emulsionsentschäumer 1	30°C	600	550	525	515	505	500
	50°C	600	550	520	510	505	500
Vergleichsbeispiel 1	30°C	600	590	565	560	550	540
	50°C	600	590	580	570	560	550

Entschäumer	Dosierung Entschäumer [% HW*]	Rückgang Wasserlinie bei 50°C [%]
0-Wert	0,00	0
Emulsionsentschäumer 1	0,01	63
	0,10	69
	0,50	75
Vergleichsbeispiel 1	0,01	41
	0,10	53
	0,50	56

* Unter HW versteht man die Handelsware, die das erfindungsgemäße Verkaufsprodukt ist

Vergleicht man die Werte, so erkennt man, daß das Schaumvolumen bei 30°C und 50°C mit der Entschäumeremulsion 1 besser reduziert wurde, als mit dem Produkt gemäß Vergleichsbeispiel 1. Gleichzeitig verbessert sich das Entwässerungsverhalten auf der Papiermaschine merklich.

Beispiel 2

Emulsionsentschäumer 2 bei dem die Ölphase besteht aus:
25 Teilen Fettalkoholgemisch von C12- bis C26-Alkoholen
3 Teilen Entschäumerkomponente d gemäß Beispiel 5

Die Wasserphase besteht aus:
70,75 Teilen Wasser,
1 Teil Emulgatorgemisch und
0,25 Teilen Polysaccharid

Die Komponenten der Ölphase wurden zunächst bis auf Temperaturen von 110°C erhitzt und dann in die 80°C warme wäßrige Phase unter Dispergieren zugefügt. Die so erhältliche Öl-in-Wasser Emulsion hat bei einer Temperatur von 20°C unmittelbar nach dem Dispergieren eine Viskosität von 498 mPas und eine Teilchengröße von 2800 nm. Die Wirksamkeit wird wie oben beschrieben an einer Papierstoffsuspension getestet, sowie das Entwässerungsverhalten auf der Papiermaschine geprüft. Für die Abnahme des Stoffvolumens bei 30 und 50°C, sowie den Rückgang der Wasserlinie erhält

man folgendes Ergebnis:

Entschäumer	Temperatur	Zeit (min) Volumen (ml)					
		0,5	1	2	3	4	5
Emulsionsentschäumer 2	30°C	600	595	580	570	550	540
	50°C	600	590	540	530	520	515
Vergleichsbeispiel 2	30°C	600	590	560	550	550	540
	50 °C	600	580	570	560	560	550

Entschäumer	Dosierung Entschäumer [% HW*]	Rückgang Wasserlinie bei 50°C [%]
0-Wert	0,00	0
Emulsionsentschäumer 1	0,10	44
	0,50	63
	1,00	63
Vergleichsbeispiel 2	0,01	41
	0,10	53
	0,50	56

* Unter HW versteht man die Handelsware, die das erfindungsgemäße Verkaufsprodukt ist

Der Emulsionsentschäumer 2 zeigt gute Stoffentlüftungswerte im interessanten Hochtemperaturbereich von 50°C, bei 30°C wird annähernd das Niveau des Vergleichsbeispiels gehalten. Speziell im mittleren und oberen Dosierbereich sind auch die Vorteile bei den Entwässerungseigenschaften erkennbar.

Beispiel 3

Ölentschäumer

90 Teile ethoxyliertes Tallödestillat mit 3,5 Mol Ethylenoxid pro Mol Carbonsäure 10 Teile Entschäumerkomponente b gemäß Beispiel 1

Die Entschäumerkomponente b wird bei 80°C in das ethoxylierte Tallödestillat eingerührt.

Vergleichsbeispiel 3

Ethoxyliertes Tallödestillat mit 3,5 Mol Ethylenoxid pro Mol Carbonsäure

Die Wirksamkeit wird wie oben beschrieben an einer Papierstoffsuspension getestet. Für die Abnahme des Stoffvolumens bei 50°C erhält man folgendes Ergebnis:

Entschäumer	Temperatur	Zeit (min)/Volumen(ml)					
		0,5	1	2	3	4	5
öliger Entschäumer 3	50°C	530	525	510	500	500	500
Vergleichsbeispiel 3	50 °C	550	550	540	535	530	520

Das Vergleichsbeispiel 3 zeigt, daß durch den Einbau der Entschäumerkomponente b die Wirksamkeit des Vergleichsbeispiels 3 bei 50°C deutlich verbessert wurde.

Patentansprüche

1. Entschäumer für die Papierindustrie, bestehend aus einer Ölphase, die mindestens eine der folgenden Komponenten a bis e neben weiteren Wirkstoffen und gegebenenfalls Wasser enthält, wobei die Komponenten a bis e gebildet werden durch
 - a) Veresterung von Mono- und Diglyceriden oder deren Gemischen mit Dicarbonsäuren und/oder deren Methyl- und/oder Ethylestern
 - b) Umesterung von Triglyceriden mit Glycerin zu Mono- und Diglyceriden oder deren Gemischen und Umsetzung mit Dicarbonsäuren bzw. mit deren Methyl- und/oder Ethylestern
 - c) Teilveresterung von mehrwertigen Alkoholen mit bis zu 6 OH-Gruppen im Molekül und/oder deren Oligomeren und/oder deren Polymeren mit Monocarbonsäuren bzw. deren Methylestern und weitere Umsetzung mit Dicarbonsäuren bzw. deren Methyl- und/oder Ethylestern
 - d) eine mindestens 25%ige Veresterung von Di- und/oder Tripentaerythrit mit Monocarbonsäuren bzw. deren Methylestern
 - e) Umesterung von Triglyceriden mit mehrwertigen Alkoholen, die bis 6 OH-Gruppen enthalten und/oder deren Oligomeren und weitere Umsetzung mit Dicarbonsäuren bzw. deren Methyl- und/oder Ethylestern
2. Entschäumer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens eine der Komponenten a bis e in Mengen von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, und weitere Wirkstoffe in Mengen von 99 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 95 bis 50 Gew.-% enthält, wobei die Gesamtbestandteile sich zu 100% addieren.
3. Entschäumer nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer Ölphase von 5 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, aus einem Emulgator bzw. Emulgatormischung von 0,05 bis 5 Gew.-% und aus einem Schutzkolloid von 0,02 bis 2,5 Gew.-% und Wasser besteht, wobei sich die Gesamtbestandteile zu 100% addieren.
4. Entschäumer nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Wirkstoffe insbesondere Naphta, Mineralöle, Silikonöle, Fettsäure/Fettalkohol-Alkoxylate, Fettalkohole und Triglyceride sind.
5. Entschäumer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Dicarbonsäuren solche mit bis zu 44 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 16 C-Atomen, besonders bevorzugt die Bemstein-, Glutar-, Adipin-, Kork-, Azelain-, Sebacin-, Terephthal-, Phthal-, Isophthal- und Alkenylbernsteinsäure bzw. ihre Methyl- und/oder Ethylester und/oder deren Mischungen eingesetzt werden.
6. Entschäumer nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß als mehrwertige Alkohole, solche mit 2 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen und 2 bis 6 OH Gruppen, eingesetzt werden.
7. Entschäumer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrwertige Alkohole insbesondere Ethylen-glykol, Propylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Sorbit bzw. deren Mischungen eingesetzt werden.
8. Entschäumer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol-Oligomere bzw. Polymere, die Di-, Tri-, Tetraethylenglykole bzw. Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 1000 g/mol und die Di-, Tri- und Tetrapropylenglykole bzw. die Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 4000 g/mol, Blockpolymere und statistische Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Molekulargewicht bis 5000 g/mol, Glycerin-propoxylat mit einem Molekulargewicht bis 6000 g/mol, Polyglycerin bis incl. Decaglycerin, Dipentaerythrit und Tripentaerythrit bzw. deren Mischungen eingesetzt werden.
9. Entschäumer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monocarbonsäuren bzw. deren Methylester die linearen und/oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Gemische, die bis zu 34 Kohlenstoffatome, bevorzugt 8 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten, insbesondere Carbonsäuren bzw. Gemische natürlichen Ursprungs, eingesetzt werden.
10. Entschäumer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Mono- und Diglyceride und Glyceridgemische solche eingesetzt werden, die auf den Carbonsäuren nach Anspruch 9 basieren.
11. Verfahren zur Herstellung der Entschäumerkomponenten a, c und d nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktanten bei Temperaturen von 150 bis 280°C, bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und die Abspaltungsprodukte Wasser, Methanol und Ethanol abdestilliert werden, bis eine Säurezahl von < 10 mg KOH/g erreicht ist, bzw. mindestens 90% der Abspaltungsprodukte als Destillat vorliegen.
12. Verfahren zur Herstellung der Entschäumerkomponenten b und e nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst die Triglyceride mit mehrwertigen Alkoholen bevorzugt in Gegenwart eines Umesterungskatalysators bei Temperaturen von 150 bis 250°C umgesetzt und die erhaltenen Reaktionsprodukte anschließend mit Dicarbon-

DE 196 41 076 A 1

säuren bzw. deren Methyl und/oder Ethylester bevorzugt unter Verwendung eines Katalysators bei Temperaturen von 150 bis 280°C umgesetzt und die Abspaltungsprodukte Wasser, Methanol und Ethanol abdestilliert werden, bis eine Säurezahl von < 10 mg KOH/g erreicht ist bzw. mindestens 90% der Abspaltungsprodukte als Destillat vorliegen.

5 13. Verwendung der Entschäumer nach den Ansprüchen 1 bis 12 in der Papier- und Textilherstellung.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65